

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2003-243352**(43)Date of publication of application : **29.08.2003**

(51)Int.Cl. H01L 21/304
H01L 21/027

(21)Application number : **2002-120292** (71)Applicant : **KOBE STEEL LTD**
(22)Date of filing : **23.04.2002** (72)Inventor : **KAWAKAMI NOBUYUKI**
SUZUKI KOHEI
IJIMA KATSUYUKI
TANAKA TAKEHARU
NAGASE YOSHIYUKI
MASUDA KAORU

(30)Priority

Priority number : **2001126618** Priority date : **24.04.2001** Priority country : **JP**
2001376319 **10.12.2001**
JP

(54) METHOD FOR DRYING FINE STRUCTURE AND FINE STRUCTURE OBTAINED BY THE METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a drying method which does not swell a pattern when a developed fine structure such as a semiconductor substrate is dried using liquefied or supercritical carbon dioxide.

SOLUTION: In this method, the fine structure is dried using liquefied carbon dioxide or supercritical carbon dioxide. In a state in which a surface of the fine structure is covered with a fluorocarbon solvent, the fine structure is dried by making contact with the liquefied carbon dioxide or supercritical carbon dioxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **22.10.2004**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-243352

(P2003-243352A)

(43) 公開日 平成15年 8 月29日 (2003. 8. 29)

| | | | |
|---------------------------|-------|----------------|-------------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト* (参考) |
| H 0 1 L 21/304 | 6 5 1 | H 0 1 L 21/304 | 6 5 1 Z 5 F 0 4 6 |
| 21/027 | | 21/30 | 5 6 9 F |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

| | | | |
|--------------|-----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2002-120292(P2002-120292) | (71) 出願人 | 000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号 |
| (22) 出願日 | 平成14年 4 月23日 (2002. 4. 23) | (72) 発明者 | 川上 信之 神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会 社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2001-126618(P2001-126618) | (72) 発明者 | 鈴木 康平 神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会 社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 |
| (32) 優先日 | 平成13年 4 月24日 (2001. 4. 24) | (74) 代理人 | 100067828 弁理士 小谷 悦司 (外 1 名) |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2001-376319(P2001-376319) | | |
| (32) 優先日 | 平成13年12月10日 (2001. 12. 10) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細構造体の乾燥方法および該方法により得られる微細構造体

(57) 【要約】

【課題】 液化または超臨界二酸化炭素で現像後の半導体基板等の微細構造体を乾燥するに当たり、パターンの膨潤のない乾燥方法を提供する。

【解決手段】 微細構造体を液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素で乾燥する方法であって、微細構造体表面がフルオロカーボン系溶媒で覆われた状態で、該微細構造体を液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素と接触させて乾燥する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 微細構造体を液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素で乾燥する方法であって、微細構造体表面をフルオロカーボン系溶媒で覆う工程と、微細構造体表面をフルオロカーボン系溶媒で覆った状態で、該微細構造体を液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素と接触させる工程とを含むことを特徴とする微細構造体の乾燥方法。

【請求項 2】 上記微細構造体表面をフルオロカーボン系溶媒で覆う工程の前に、水を含む溶媒で微細構造体を洗浄する工程と、この洗浄工程の後に、前記フルオロカーボン系溶媒と同一または異なっているよいフルオロカーボン系溶媒と、該フルオロカーボン系溶媒との親和性を有すると共に親水基を有する化合物および／または界面活性剤との混合液で、微細構造体上の水を置換する工程とが付加された請求項 1 に記載の乾燥方法。

【請求項 3】 上記フルオロカーボン系溶媒との親和性を有すると共に親水基を有する化合物が、フッ素原子を含む化合物である請求項 2 に記載の乾燥方法。

【請求項 4】 フルオロカーボン系溶媒の全部または一部として、分子中にエーテル結合を有する化合物を用いるものである請求項 1～3 のいずれかに記載の乾燥方法。

【請求項 5】 フルオロカーボン系溶媒の全部または一部として、ハイドロフルオロカーボンを用いるものである請求項 1～4 のいずれかに記載の乾燥方法。

【請求項 6】 フルオロカーボン系溶媒の全部または一部として、一般式； $H-(CF_2)_n-CH_2OH$ で表されるフッ素化アルコールを用いるものである請求項 1～5 のいずれかに記載の乾燥方法。

【請求項 7】 上記一般式； $H-(CF_2)_n-CH_2OH$ の n が 2～6 である請求項 6 に記載の乾燥方法。

【請求項 8】 微細構造体の乾燥方法であって、微細構造体を一般式； $H-(CF_2)_n-CH_2OH$ で表されるフッ素化アルコールを含む液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素と接触させる工程を含むことを特徴とする微細構造体の乾燥方法。

【請求項 9】 上記一般式； $H-(CF_2)_n-CH_2OH$ の n が 2～6 である請求項 8 に記載の乾燥方法。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれかに記載の乾燥方法で得られることを特徴とする微細構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体基板のような表面に微細な凹凸（微細構造表面）を有する構造体に対して、液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素を用いた乾燥を行う方法に関し、詳細には、微細パターンを膨潤させることなく乾燥する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造プロセスの中でフォトレジス

トを用いてパターン形成する場合、現像後に、イソプロパノール（IPA）等のアルコール系溶媒へ浸漬（リンス）し、その後、低粘度の液化または超臨界二酸化炭素を用いて乾燥する方法が知られている（例えば特開 2000-223467 号）。

【0003】 通常の有機溶媒では、液体の表面張力や粘度が高い等の原因によって、リンス液を乾燥させる際に、気液界面に生じる毛管力や乾燥の際の加熱による体積膨張等によってパターンの凸部が倒壊してしまう問題等があったため、低粘度の超臨界の二酸化炭素をリンス液の除去および基板乾燥のために使用するのである。

【0004】 しかしながら、パターンは 100 nm 以下のレベルまで微細化が進んでおり、パターンの高アスペクト比化（幅に比して高さが高い）の進行も速く、さらに、パターンの寸法精度に対する要求も徐々に厳格になってきているため、IPA によるリンス→液化／超臨界二酸化炭素による乾燥というこれまでの方法では、このような微細で高アスペクト比のパターンの膨潤を防ぐことができないという問題があった。

【0005】 また、IPA によるリンス→液化／超臨界二酸化炭素による乾燥という工程を経るのではなく、現像後に超純水や界面活性剤を含む水溶液あるいは微量の水を含む溶媒（以下、便宜上、これらすべてを代表して「水を含む溶媒」という）で洗浄（またはリンス）する場合もあり得る。これらの水を含む溶媒によって洗浄された微細構造体を、上記パターンの膨潤・倒壊等の問題を起こさずに、効率よく乾燥する方法も求められていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明では、液化または超臨界二酸化炭素で現像後の半導体基板等の微細構造体を乾燥するに当たり、パターンの膨潤等のない乾燥方法を提供することを課題として掲げた。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の請求項 1 に係る乾燥方法は、微細構造体を液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素で乾燥する方法であって、微細構造体表面をフルオロカーボン系溶媒で覆う工程と、微細構造体表面をフルオロカーボン系溶媒で覆った状態で、該微細構造体を液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素と接触させる工程とを含むところに要旨を有する。フルオロカーボン系溶媒で微細構造体を前処理（リンス）することにより、パターンの膨潤を可及的に抑制することができた。

【0008】 本発明の請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に係る乾燥方法において、上記微細構造体表面をフルオロカーボン系溶媒で覆う工程の前に、水を含む溶媒で微細構造体を洗浄する工程と、洗浄後に、前記フルオロカーボン系溶媒と同一または異なっているよいフルオロカーボン系溶媒と、該フルオロカーボン系溶媒との親和性を有すると共に親水基を有する化合物および／または

界面活性剤との混合液で、微細構造体上の超純水を置換する工程とが付加されたものである。

【0009】フルオロカーボン系溶媒との親和性を有すると共に親水基を有する化合物か、界面活性剤、あるいはこれらの両方を、フルオロカーボン系溶媒に溶解させて得られる混合液を用いることで、超純水等の水を含む溶媒をこの混合液へと速やかに置換することができ、また、次工程のリンス工程で用いられるフルオロカーボン系溶媒への置換もスムーズに行えるようになった。

【0010】上記フルオロカーボン系溶媒との親和性を有すると共に親水基を有する化合物としては、フッ素原子を含む化合物の使用が好ましい（請求項3）。フルオロカーボン系溶媒になじみやすく、パターンの膨潤抑制効果に優れている。

【0011】フルオロカーボン系溶媒の全部または一部として、分子中にエーテル結合を有する化合物、あるいはこの化合物に代えて／この化合物と共に、ハイドロフルオロカーボンを用いるものであるを用いると、パターンの倒壊を抑制する効果が一層優れたものとなるため、好ましい実施態様である（請求項4および5）。

【0012】さらに、フルオロカーボン系溶媒の全部または一部として、一般式； $H-(CF_2)_n-CH_2OH$ で表されるフッ素化アルコールを用いることも、パターンの倒壊を抑制しつつ、十分な乾燥ができることから、本発明の好ましい実施態様である（請求項6）。なお、上記一般式； $H-(CF_2)_n-CH_2OH$ の n が 2～6 であると、パターン内部に残存する水となじみやすく、効率よく水を置換できる上に、二酸化炭素への溶解性にも優れるため、乾燥工程でパターン内部に残存することもないため、好ましい（請求項7）。

【0013】本発明では、微細構造体を一般式； $H-(CF_2)_n-CH_2OH$ で表されるフッ素化アルコールを含む液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素と接触させる工程を含む微細構造体の乾燥方法を採用することもできる（請求項8）。この場合は、乾燥工程で、微細構造体をフルオロカーボン系溶媒で覆った状態で液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素と接触させなくても構わない。上記方法によれば、例えば超純水等で洗浄した後の微細構造体を、フッ素化アルコールを含む液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素と微細構造体とを接触させることにより水を微細構造体表面から除去した後、続いてフッ素化アルコールを含まない液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素のみと微細構造体を接触させることで微細構造体が乾燥する。この場合も、上記一般式の n が 2 から 6 のフッ素化アルコールが好適に利用できる（請求項9）。 n が 2～6 の範囲のフッ素化アルコールを用いることにより、二酸化炭素中に水を均一に分散させることができ、効率よく乾燥が行える。

【0014】なお、本発明には、上記乾燥方法によって得られた微細構造体も含まれる（請求項10）。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の乾燥方法の対象は微細構造体であり、例えばフォトレジストの現像後の半導体基板のような微細な凹凸が形成された構造体が例示されるが、半導体基板に限定されず、金属、プラスチック、セラミックス等に清浄乾燥表面を形成するための乾燥方法としても利用可能である。

【0016】本発明の第1の乾燥方法の特徴は、微細構造体表面をフルオロカーボン系溶媒で覆った状態で液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素と接触させて、この微細構造体を乾燥するところにポイントを有する。

【0017】フルオロカーボン系溶媒には水がほとんど溶解しないため、液化・超臨界二酸化炭素による乾燥時に、水が混入して、レジスト材料を膨潤させてしまうのを防止できたのではないかと考えられる。また、フルオロカーボン系溶媒は液化／超臨界二酸化炭素と良好な相溶性を有しているため、二酸化炭素による乾燥工程で速やかに微細構造体表面から除去できる。さらに、高压状態においてもレジスト材料に対し不活性であるため、レジストパターンがダメージを受けることがないというメリットを有する。

【0018】具体的には、微細構造体を大気圧下でフルオロカーボン系溶媒に浸漬した後、その表面がフルオロカーボンに覆われた状態のままの微細構造体を高压処理が可能なチャンバーへ入れ、液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素をチャンバー内に流通させて、フルオロカーボン系溶媒を微細構造体表面から除去し、続いて、減圧によって、液化／超臨界二酸化炭素を微細構造体表面から気化させることによって、乾燥が終了する。

【0019】微細構造体の表面をフルオロカーボン系溶媒で覆う手段としては、フルオロカーボン系溶媒に浸漬する以外に、例えば、微細構造体に他の溶媒が付着している場合は、微細構造体を回転させて他の溶媒を表面から除去しながら、その上から、フルオロカーボン系溶媒をシャワー状に滴下する方法等が挙げられる。

【0020】フルオロカーボン系溶媒としては、ハイドロフルオロエーテル類、ハイドロフルオロカーボン類、一般式； $H-(CF_2)_n-CH_2OH$ で表されるフッ素化アルコール類、住友スリーエム社製の「フロリナート」（登録商標）シリーズが挙げられ、これらのうちの1種を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0021】ハイドロフルオロエーテル類としては、 $C_4F_9OCH_3$ （例えば、住友スリーエム社製「HFE7100」）、 $C_4F_9OC_2H_5$ （例えば、住友スリーエム社製「HFE7200」）等が例示される。ハイドロフルオロカーボン類としては、 $CF_3CHFCHFCF_2CF_3$ （デュボン社製「パートレルXF」（登録商標）等の「パートレル」シリーズ）が挙げられる。また、前記フロリナートシリーズとしては、「FC-40」、「F

C-43」、「FC-70」、「FC-72」、「FC-75」、「FC-77」、「FC-84」、「FC-87」、「FC-3283」、「FC-5312」等が挙げられる。なお、フッ素化アルコールの上記一般式； $H-(CF_2)_n-CH_2OH$ の n が2～6であると、パターン内部に残存する水となじみやすく、効率よく水を置換できる上に、二酸化炭素への溶解性にも優れるため、乾燥工程でパターン内部に残存することがなく、好ましい。

【0022】微細構造体のフルオロカーボン系溶媒への浸漬時間は特に限定されないが、10秒～数分で充分である。また、レジストの現像後は、通常、イソプロパノール（IPA）やメチルエチルケトン等の溶媒で微細構造体をリンスして、現像反応を停止させる。本発明法においても、フルオロカーボン系溶媒への浸漬工程の前に、IPA等のリンス工程（10秒～数分）を行ってもよい。ただし、IPA等が微細構造体表面に残存するのは好ましくないため、微細構造体表面をフルオロカーボン系溶媒で完全に置換することが必要である。

【0023】本発明の乾燥に用いることのできる液化二酸化炭素とは5MPa以上の加圧二酸化炭素であり、超臨界二酸化炭素とするには31.2℃以上、7.1MPa以上とすればよい。乾燥工程における圧力は、5～30MPaが好ましく、より好ましくは7.1～20MPaである。温度は、31.2～120℃が好ましい。31.2℃よりも低いと、フルオロカーボン系溶媒が二酸化炭素に溶解しにくいいため、微細構造体表面からフルオロカーボン系溶媒を除去するのに時間がかかり、乾燥工程の効率が低くなるが、120℃を超えても乾燥効率の向上が認められない上、エネルギー的に無駄である。乾燥に要する時間は、対象物の大きさ等に応じて適宜変更すればよいが、数分～数十分程度で充分である。

【0024】高圧処理が終了した後は、チャンパー内の圧力を常圧にすることにより、二酸化炭素は速やかに気体になって蒸発するので、微細構造体の微細パターンが破壊されることもなく、乾燥が終了する。減圧の前のチャンパー内の二酸化炭素は超臨界状態とすることが好ましい。気相のみを経由して大気圧へ減圧できるため、パターン倒れを防止することができる。

【0025】以上、説明した本発明の第1の乾燥方法は、現像後、IPA等によるリンスを行った後に、液化／超臨界二酸化炭素による乾燥を行う場合に非常に適しているが、本発明者等は、現像後に、超純水等の水を含む溶媒で洗浄（リンスも含む。以下同じ）し、その後に液化／超臨界二酸化炭素で乾燥する方法にも応用しようと考えた。しかし、水とフルオロカーボン系溶媒は非常に混ざりにくいいため、微細構造体表面をフルオロカーボン系溶媒で覆う工程を、水による洗浄工程直後に行うと、水が微細構造体表面に残存し、パターンの膨潤・倒壊が防げないという問題があった。また、フルオロカー

ボン系溶媒に親水性のアルコール系溶媒（フッ素原子は有さない）を混ぜた混合液で水を置換すると、レジストパターンが溶解してしまうという問題が発生した。

【0026】そこで、本発明では、微細構造体表面をフルオロカーボン系溶媒で覆う工程の前に、水を含む溶媒で微細構造体を洗浄する工程と、洗浄後に、前記フルオロカーボン系溶媒と同一または異なっているよいフルオロカーボン系溶媒と、該フルオロカーボン系溶媒との親和性を有すると共に親水基を有する化合物および／または界面活性剤との混合液で、微細構造体上の水を置換する工程とを付加することとした。

【0027】フルオロカーボン系溶媒との親和性を有すると共に親水基を有する化合物か、界面活性剤、あるいはこれらの両方（以下、代表して「水切り剤」と呼ぶことがある）を、フルオロカーボン系溶媒に溶解させて得られる混合液、すなわち水とフルオロカーボン系溶媒との両方に対して親和性を有する混合液（以下「水切り液」と呼ぶことがある）を用いることで、微細構造体表面に残存する水とこの混合液とを速やかに置換させて、微細構造体表面上から水分を除去することができた。また、上記混合液は、次工程の微細構造体表面をフルオロカーボン系溶媒で覆う工程で用いられるフルオロカーボン系溶媒とも親和性が高いため、微細構造体表面をフルオロカーボン系溶媒で覆う工程をスムーズに行えるようになった。

【0028】さらに、フルオロカーボン系溶媒にフッ素原子を有さないアルコール系溶媒を溶かして得られる溶液の場合とは異なり、上記水切り液では、レジストが溶解したり、膨潤することが非常に少ない。ただし、水切り液中の水切り剤の量が多くなると、レジストが溶解することがあるので、水切り剤の量を適切にすることが好ましい。また、フルオロカーボン系溶媒として、分子中にエーテル結合を有している化合物（例えば、前記したハイドロフルオロエーテル類）および／またはハイドロフルオロカーボン類（例えば、前記したデュボン社製「バートレルXF」）を使用すると、理由は定かではないが、レジストの溶解を抑えられるため、水切り液にはこれらのフルオロカーボン系溶媒を用いることが好ましい。なお、水切り液に使用されるフルオロカーボン系溶媒と、次工程で用いられるフルオロカーボン系溶媒は同じ種類のものでも、異なるものであっても構わない。

【0029】前記したように、水切り剤には、フルオロカーボン系溶媒との親和性を有すると共に親水基を有する化合物が使用できる。このような化合物としては、ヒドロキシル基やカルボキシル基、スルホン酸基等の親水基と、フッ素原子を分子中に有している化合物が望ましい。具体的には、トリフルオロエタノール、パーフルオロイソプロパノール等フッ素原子含有アルコール類、パーフルオロオクタン酸等の炭素数4～10のアルキル基を有するフッ素化カルボン酸類（例えば、ダイキン工業

社製「C-5400」； $H(CF_2)_4COOH$ 等のCシリーズ)、炭素数4～10のアルキル基を有する脂肪族スルホン酸のアルキル基の水素の一部または全部がフッ素で置換されているフッ素化スルホン酸類、1-カルボキシパーフルオロエチレンオキサイド等が挙げられ、これらを単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【0030】水切り液の溶媒と水切り剤との好ましい組み合わせとしては、溶媒をハイドロフルオロエーテル類および／またはハイドロフルオロカーボン類とし、水切り剤を分子中にフッ素原子を有するアルコール（例えばパーフルオロイソプロパノール等）および／または分子中にフッ素原子を有するカルボン酸（フッ素化カルボン酸）とする組み合わせである。

【0031】上記フルオロカーボン系溶媒と親和性を有する化合物は、水切り液中、0.1～10質量%が好ましい。多すぎると前記したようなレジストの溶解が起こるおそれがある。より好ましい上限は8質量%、さらに好ましい上限は質量%である。一方、少なすぎると水を含む溶媒との置換が不十分となるおそれがある。より好ましい下限は0.5質量%、さらに好ましい下限は1質量%である。

【0032】水切り剤のうちの界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤が好ましく、特にソルビタン脂肪酸エステル系界面活性剤が、レジストの溶解が少ないため好ましい。ソルビタン脂肪酸エステル系界面活性剤の具体例としては、「レオドールSP-030」、「レオドールAO-15」、「レオドールSP-L11」（いずれも商品名で花王社製）が入手可能なものとして挙げられる。

【0033】上記界面活性剤は、上記フルオロカーボン系溶媒と親和性を有する化合物に比べて、フルオロカーボン系溶媒に溶けにくい水との親和性は高い点と、比較的少量でもレジストの溶解が起こり得る点を考慮して、その使用量は水切り液中0.05質量%以下にとめることが好ましく、0.02質量%以下にするのがより好ましい。

【0034】水を含む溶媒による洗浄工程は、特に限定されないが、例えば、微細構造体を水を含む溶媒に浸漬する方法や微細構造体を回転させて水を含む溶媒をシャワー状に滴下する方法等が採用でき、水切り液による置換工程も同様の方法で行えばよい。なお、水を含む溶媒には、超純水や純水そのもの、界面活性剤を含む水、水が（微量でも）混合している有機溶媒等が挙げられる。水切り液による水を含む溶媒の置換工程が終了したら、前記したように、フルオロカーボン系溶媒で微細構造体の表面を覆い、液化／超臨界二酸化炭素で乾燥すれば、本発明の請求項2に係る乾燥方法が完了する。

【0035】一方、本発明の請求項8に係る第2の乾燥方法は、微細構造体を一般式； $H-(CF_2)_n-CH_2$

OHで表されるフッ素化アルコールを含む液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素と接触させる工程を含むものである。この方法では、微細構造体をフルオロカーボン系溶媒で覆った状態で液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素と接触させなくても構わない。二酸化炭素中のフッ素化アルコールが水を速やかに抽出して除去するため、レジストの溶解や膨潤を抑えることができる。ただし、自然乾燥によるパターン倒れを防ぐため、水を含む溶媒による洗浄後、微細構造体の表面が乾かないうちに、フッ素化アルコールを含む二酸化炭素との接触を行うことが好ましい。また、水を含む溶媒による洗浄後に前記水切り液による水の置換を行ってもよく、水の置換を行わないまま、フッ素化アルコールを含む二酸化炭素と接触させてもよい。

【0036】上記第2の乾燥方法によれば、例えば超純水等で洗浄した後の微細構造体を、フッ素化アルコールを含む液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素と微細構造体とを接触させる工程で、水を微細構造体表面から除去した後、続いてフッ素化アルコールを含まない液化二酸化炭素または超臨界二酸化炭素のみと微細構造体を接触させる工程を行うことで、微細構造体の乾燥が行える。この場合も、上記一般式のnが2から6のフッ素化アルコールが好適に利用できる。nが2～6の範囲のフッ素化アルコールを用いることにより、二酸化炭素中に水を均一に分散させることができ、効率よく乾燥が行えるからである。

【0037】フッ素化アルコールの量としては、0.5～15質量%が好ましい。0.5質量%未満では水を抽出する効果が充分発揮されず、15質量%を超えるとレジストの溶解が起こり得るためである。

【0038】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。なお、特に断らない限り、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」を示す。

【0039】実験例1

Siウエハ上に、日本ゼオン製フォトレジスト「ZEP520」を、回転数4000rpmでスピン塗布し、膜厚3500Åのレジスト膜を形成した。続いて180℃でプリベークを行った後、電子ビーム露光によりパターンニングを行った。露光したレジスト膜が形成されたウエハを、n-アミルアセテート中に浸漬し、1分間現象を行った。続いて、イソプロピルアルコール（IPA）に30秒浸漬し、さらに、ハイドロフルオロエーテル（HFE7200； $C_4F_9OCH_3$ ）中に30秒間浸漬して、IPAをHFE7200に完全に置換した。

【0040】このウエハを、その表面がHFE7200で覆われた状態を保持しつつ、高圧処理が可能なチャンバーへ装入した。予め50℃に加熱した二酸化炭素を加圧し

て、チャンバー内へ液送ポンプにより導入し、7.5 MPaの超臨界二酸化炭素を10 ml/minの速度で流通させた。超臨界二酸化炭素の流通によって、HFE7200はすべて排出され、チャンバー内は超臨界二酸化炭素のみに置換された。この後50℃に保持したまま、チャンバー内圧力を大気圧まで減圧し、レジスト膜を有するウエハを乾燥させた。レジストパターンを電子顕微鏡で観察した結果、パターン倒壊は全く認められなかった。また、上記7.5 MPaを15 MPaに変えて同様の実験を行った。この場合にも、パターンの膨潤は全く認められず、微細パターンがそのまま保持されていることが確認された。

【0041】実験例2（比較用）

I PAによるリンス工程の後、HFE7200を用いた浸漬工程を行わなかった以外は実験例1と同様にして、7.5 MPaと15 MPaの超臨界二酸化炭素による乾燥を行った。レジストパターンを電子顕微鏡で観察したところ、パターンの倒壊はなかったが、レジスト線幅が太くなっていたり、レジスト側壁やレジスト上部のラフネス（粗さ）が大きくなっており、レジスト自体が膨潤していることが確認された。また、このレジストの膨潤は、7.5 MPaの場合に比べ、15 MPaの方が顕著になっていることもわかった。

【0042】実験例3

Siウエハ上に、シブレー社製フォトリソレジスト「UV2」を回転数3000 rpmでスピン塗布し、膜厚4000 Åのレジスト膜を形成した。続いて130℃で90秒間プリベークを行った後、電子ビーム露光（電子ビーム加速50 keV；電子ドース10 μC/cm²）によりパターンニングを行った。さらに、140℃で90秒間ベークを行った。露光したレジスト膜が形成されたウエハを、現像液（2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液）を用いて1分間の現像処理を行った。

【0043】現像後、ウエハを回転させながら超純水をウエハ表面に供給して、現像液を洗い流した。このウエハ表面を乾燥させることなく、表1に示す水切り液をウエハを回転させながら供給して、ウエハ表面から超純水を完全に除去した。なお、各水切り剤の濃度は、実験に用いたレジスト膜を溶解させない濃度（すなわち、パーフルオロイソプロパノールは5%、フッ素化カルボン酸は10%、トリフルオロエタノールは1%）とした。続

いて、ウエハ表面を乾燥させることなく、フルオロカーボン系溶媒「FC-40」（住友スリーエム社製）をウエハを回転させながら表面に供給し、水切り液を「FC-40」で完全に置換した。ウエハの回転を止め、ウエハ停止後に表面が乾かないように、「FC-40」を約10 ccウエハ表面に供給した。

【0044】このレジスト膜が形成されたウエハを、その表面が「FC-40」で覆われた状態を保持しつつ、超臨界処理が可能なチャンバーへ装入した。予め50℃に加熱した二酸化炭素を液送ポンプで50℃に保持されたチャンバーに供給しながら、圧力調整バルブでチャンバー内の二酸化炭素が8 MPaとなるように調整して、チャンバー内の二酸化炭素を超臨界状態にした。この超臨界二酸化炭素をチャンバー内に流通させることによりチャンバーから「FC-40」を除去し、チャンバー内を超臨界二酸化炭素のみに置換した。この後50℃に保持したまま、チャンバー内圧力を大気圧まで減圧し、レジスト膜を有する乾燥ウエハを得た。

【0045】洗浄工程後の乾燥工程において、水切り液の水切り性とレジストの溶解の有無を「FC-40」を超臨界二酸化炭素と置換する前に評価すると共に、乾燥工程完了後に、ウエハ表面のレジストパターンを電子顕微鏡で観察し、パターンの倒壊の有無およびパターンの膨潤の有無を観察した。結果を表1に示した。

【0046】水切り液の水切り性は、「FC-40」に表面が覆われた状態のウエハのパターンを光学顕微鏡で観察し、水滴の有無で評価した。表中の水切り性が○の場合は水滴が全く認められなかったことを意味し、△の場合は水滴が若干認められたことを意味する。

【0047】レジストの溶解の有無は、水切り液をウエハ表面に供給する前と後のレジスト膜の厚みをエリプソメーターで測定して評価した。表中の「-」は、膜厚の変化がなく、レジストの溶解がなかったことを意味する。

【0048】パターンの倒壊あるいは膨潤については、表中の「-」は、パターンの倒壊あるいはパターンの膨潤が認められなかったことを意味し、「±」は、パターンの倒壊あるいはパターンの膨潤が認められたことを意味する。

【0049】

【表1】

| 実験例 | 水切り液の種類と組成 | | 水切り性 | レジスト溶解 | パターン倒壊 | パターン膨潤 |
|-----|----------------------------|------------------------------|------|--------|--------|--------|
| | 溶媒 | 水切り剤 | | | | |
| 3-1 | HFE7200 ¹⁾ ;95% | パーフルオロイソプロパノール;5% | ○ | — | — | — |
| 3-2 | HFE7200;90% | フッ素化カルボン酸 ²⁾ ;10% | ○ | — | — | — |
| 3-3 | 1HFE7200;99% | トリフルオロエタノール;1% | △ | — | — | ± |
| 3-4 | パートレルXF ³⁾ ;95% | パーフルオロイソプロパノール;5% | ○ | — | — | — |
| 3-5 | パートレルXF;90% | フッ素化カルボン酸;10% | ○ | — | — | — |
| 3-6 | パートレルXF;99% | トリフルオロエタノール;1% | △ | — | — | ± |

1) $C_4F_9OC_2H_5$;住友スリーエム社製

2) $H(CF_2)_4COOH$;ダイキン工業社製「C-5400」

3) $CF_3CHFCH_2CF_2CF_3$;デュボン社製

【0050】実験例4 (比較用)

現像および現像後の超純水による洗浄工程を実験例3-1~3-6と同様に行い、洗浄後に、単にスピン乾燥法によってウエハ表面を乾燥させた。レジストパターンを電子顕微鏡で観察したところ、微細なパターン全体が倒壊していた。

【0051】実験例5

実験例3と同様にして、レジスト膜の現像を行った。現像後、ウエハを回転させながら超純水をウエハ表面に供給して、現像液を洗い流した。次に、フッ素化アルコール ($H-(CF_2)_4-CH_2OH$) をウエハを回転させながら供給して、ウエハ表面の超純水とフッ素化アルコールとを置換した。続いて、ウエハ表面を乾燥させることなく、上記フッ素化アルコールがウエハ表面を覆った状態で、高圧処理が可能なチャンバーへ装入した。予め40℃に加熱した二酸化炭素を液送ポンプで40℃に保持されたチャンバーに加圧送液し、チャンバー内を15MPaとなるように調整した。超臨界二酸化炭素をチャンバー内に流通させることによりチャンバーからフッ素化アルコールを除去し、チャンバー内を超臨界二酸化炭素のみに置換した。この後40℃に保持したまま、チャンバー内圧力を大気圧まで減圧し、レジスト膜を有する乾燥ウエハを得た。

【0052】乾燥工程完了後に、ウエハ表面のレジストパターンを電子顕微鏡で観察したところ、70nmのライン&スペース並びにドットパターンが倒壊なく保持されていることが確認された。また、各パターンの膨潤も見られなかった。

【0053】実験例6 (比較用)

ウエハ表面の超純水とフッ素化アルコールとの置換工程までは実験例5と同様に行い、その後に、単にスピン乾燥法によってウエハ表面を乾燥させた。レジストパターンを電子顕微鏡で観察したところ、70nmのライン&

スペース並びにドットパターンがいずれも倒壊していた。

【0054】実験例7

実験例3と同様にして、レジスト膜の現像を行った。現像後、ウエハを回転させながら超純水をウエハ表面に供給して、現像液を洗い流した。次に、フッ素化アルコール ($H-(CF_2)_4-CH_2OH$) をウエハを回転させながら供給して、ウエハ表面の超純水とフッ素化アルコールとを置換した。続いて、ウエハの回転を止め、ウエハ表面を乾燥させないようにフッ素化アルコールを約10ccウエハ表面に供給し、表面をフッ素化アルコールで覆った状態で、高圧処理が可能なチャンバーへ装入した。予め50℃に加熱した二酸化炭素を液送ポンプで50℃に保持されたチャンバーに加圧送液し、チャンバー内を8MPaに調整して、二酸化炭素を超臨界状態にした。この超臨界二酸化炭素をチャンバー内に流通させることにより、チャンバーからフッ素化アルコールを除去して、チャンバー内を超臨界二酸化炭素のみに置換した。この後50℃に保持したまま、チャンバー内圧力を大気圧まで減圧し、レジスト膜を有する乾燥ウエハを得た。

【0055】乾燥工程完了後に、ウエハ表面のレジストパターンを電子顕微鏡で観察したところ、70nmのライン&スペース並びにドットパターンが倒壊なく保持されていることが確認された。また、各パターンの膨潤も見られなかった。

【0056】実験例8

実験例3と同様にして、レジスト膜の現像を行った。現像後、ウエハを回転させながら超純水をウエハ表面に供給して、現像液を洗い流し、超純水によってウエハ表面が覆われた状態で、高圧処理が可能なチャンバーへ装入した。40℃に加熱したフッ素化アルコール ($H-(CF_2)_4-CH_2OH$) を1%含む二酸化炭素を液送ポン

ブで40℃に保持されたチャンバーに加圧送液し、チャンバー内を15MPaとし、フッ素化アルコールを含む超臨界二酸化炭素をチャンバー内に流通させることにより、水をチャンバーから除去した。続いて、フッ素化アルコールの供給を止め、チャンバー内を超臨界二酸化炭素のみに置換して、チャンバーからフッ素化アルコールを除去した。この後40℃に保持したまま、チャンバー内圧力を大気圧まで減圧し、レジスト膜を有する乾燥ウエハを得た。

【0057】乾燥工程完了後に、ウエハ表面のレジストパターンを電子顕微鏡で観察したところ、70nmのライン&スペース並びにドットパターンが倒壊なく保持されていることが確認された。また、各パターンの膨潤も見られなかった。

【0058】実験例9（比較用）

ウエハ表面の超純水による洗浄工程までは実験例7と同

様に行い、その後に、単にスピンドル乾燥法によってウエハ表面を乾燥させた。レジストパターンを電子顕微鏡で観察したところ、70nmのライン&スペース並びにドットパターンがいずれも倒壊していた。

【0059】

【発明の効果】本発明の乾燥方法によれば、液化／超臨界の二酸化炭素による処理の前に、微細構造体の表面がフルオロカーボン系溶媒で覆われた状態で二酸化炭素と接触させることにより、レジストパターンの倒壊や膨潤を可及的に抑制することができた。

【0060】また、水を含む溶媒用いた洗浄工程が含まれる場合も、水切り液で水を置換し、さらにこの水切り液をフルオロカーボン系溶媒で置換するように構成したため、液化／超臨界二酸化炭素による乾燥までの工程を速やかに行うことができ、レジストパターンの倒壊や膨潤の抑制も可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 飯島 勝之

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社
神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 田中 丈晴

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社
神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 長瀬 佳之

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社
神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 増田 薫

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社
神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

Fターム(参考) 5F046 LA18